

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-517545

(P2001-517545A)

(43) 公表日 平成13年10月9日 (2001.10.9)

(51) Int.Cl. ¹	類別記号	P I	チーコード (参考)
B 01 F 3/08		B 01 F 3/08	A 4 F 0 7 0
5/02		5/02	Z 4 G 0 3 6
C 0 8 J 3/03	CFH	C 0 8 J 3/03	CFH
3/075	CFH		

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 51 頁)

(21) 出願番号 特願2000-512624(P2000-512624)
 (86) (22) 出願日 平成10年9月23日 (1998.9.23)
 (85) 翻訳文提出日 平成12年3月24日 (2000.3.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP98/06058
 (87) 国際公開番号 WO99/15263
 (87) 国際公開日 平成11年4月1日 (1999.4.1)
 (31) 優先権主張番号 197 42 308.6
 (32) 優先日 平成9年9月25日 (1997.9.25)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 198 14 267.6
 (32) 優先日 平成10年3月31日 (1998.3.31)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

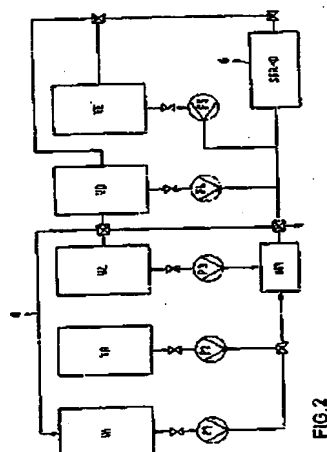
(71) 出願人 ジーイー・バイエル・シリコンズ・ゲゼル
 シヤフト・ミット・ベシュレンクテル・
 ハフツング・ウント・コンパニー・コマン
 ジットゲゼルシヤフト
 ドイツ連邦共和国デー40699エルクラ
 ト・フアルケンベルク1
 (72) 発明者 ド・モンテイニ、アルマンド
 ドイツ・デー51373レープエルクーゼ
 ン・クリステイアン・ヘス・シュトラッセ
 79
 (74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンエマルションの調製のための装置及び方法

(57) 【要約】

本発明はシリコン及び/又はシランを含有する活性成分ならびに水相を含むシリコン及び/又はシランエマルションの調製のための装置に関する。該装置は貯蔵器 (VA、VB、VC) からポンプ (P1、P2、P3) により送達されるエマルション成分のための第1混合ステーションを含んでおり、該第1混合ステーションが混合装置 (M1) を有し、そこでノズル (2、4) が活性薬剤 (1) のジェットを水相 (3) と混合して予備エマルションを調製することを特徴とする。本発明はまた可能な限り少量の乳化剤を含む微粒子で安定なシリコンエマルションの調製のため、特に水中油型エマルションの調製のための方法ならびに該方法に従って調製されるエマルションに関する。



(2)

特表2001-517545

【特許請求の範囲】

【請求項1】 貯蔵タンク（VA、VB、VC）からポンプ（P1、P2、P3）を用いて供給されるエマルション成分のための第1混合ステーションを有しており、第1混合ステーションが混合装置（M1）を有し、そこでノズル（2、4）が活性物質のジェットを水相（3）と混合して予備-エマルション（5）とすることを特徴とするシリコーン-含有及び／又はシラン-含有活性物質成分と水相のシリコーン及び／又はシランエマルションの調製装置。

【請求項2】 混合ステーションが高圧ホモジナイザー（6）に連結されており、高圧ホモジナイザー（6）が混合ステーションを出る予備-エマルション（5）を含むことを特徴とする請求項1に記載の装置。

【請求項3】 高圧ホモジナイザー（6）が第2混合ステーションを含み、その中に予備-エマルション（5）を戻して最高で100バールまでのより高圧でそれを均質化することができることを特徴とする請求項2に記載の装置。

【請求項4】 第1混合ステーションを出る予備-エマルションを戻りライン（8）を介して第2もしくはそれ以上の通過において第1混合ステーションに戻すことができ、それにより第1混合ステーションを最高で約100バールまでの高められた圧力で予備-エマルション（5）を均質化するための高圧ホモジナイザーとして用いることができることを特徴とする請求項2に記載の装置。

【請求項5】 高圧ホモジナイザー（6）がジェット分散機（STR-D）であることを特徴とする請求項2に記載の装置。

【請求項6】 高圧ホモジナイザー（6）が混合装置（M1）に直接連結されていることを特徴とする請求項2又は3に記載の装置。

【請求項7】 緩衝容器として働く中間容器（VD）が混合装置（M1）に連結されていること、ならびに高圧ホモジナイザー（6）が中間容器（VD）を介して予備-エマルション（5）を受け取ることを特徴とする請求項2又は6の1つに記載の装置。

【請求項8】 混合ステーションが予備-均質化装置（VC、P3）を有し、そこで予備-エマルションが循環路において予備-均質化されることを特徴とする請求項1～7の1つに記載の装置。

(3)

特表2001-517545

【請求項9】 混合ステーション及び高圧ホモジナイザー(6)の前に希釈装置(VB、P2)が配置されていることを特徴とする請求項2～8の1つに記載の装置。

【請求項10】 混合装置(M1)が前後(one behind the other)に配置された2つのノズル(2、4)を含むことを特徴とする請求項1～9の1つに記載の装置。

【請求項11】 混合装置(M1)のノズル(2、4)の間の圧力差が1～10バール、好ましくは約2～3バールであることを特徴とする請求項10に記載の装置。

【請求項12】 ノズル(2、4)の間の距離が第2のノズル(4)の直径の1～10倍、好ましくは2～4倍であることを特徴とする請求項10又は11項に記載の装置。

【請求項13】 第2の下流のノズル(4)の直径が第1のノズル(2)の直径の約2～3倍大きいことを特徴とする請求項10～12の1つに記載の装置。

【請求項14】 混合装置(M1)の第1のノズル(2)が、供給される水相(3)中に活性物質(1)のジェットを注入すること、ならびに第2のノズル(4)が活性物質(1)のジェットを水相(3)と強力に混合し、均質化することを特徴とする請求項1～13の1つに記載の装置。

【請求項15】 ジェット分散機(STR-D)が前後に配置された数個のノズル(10、12)を含むことを特徴とする請求項5～14の1つに記載の装置。

【請求項16】 ジェット分散機(STR-D)における圧力低下が2～1000バール、好ましくは5～600バールであることを特徴とする請求項5～15の1つに記載の装置。

【請求項17】 混合ステーションにおける絶対圧低下が2～100バール、特に2～60バールであることを特徴とする請求項1～16の1つに記載の装置。

【請求項18】 希釈装置が残りの水及び場合による添加剤を含有する容器

(4)

特表2001-517545

(VB)ならびにポンプ(P2)を含み、該ポンプを用い、混合装置(M1)の第1のノズル(2)により水を予備-エマルジョンに加えることができることを特徴とする請求項9～17の1つに記載の装置。

【請求項19】 高圧ホモジナイザー(6)が貯蔵タンク(VE)に連結されており、そこからエマルジョンをポンプ(P5)を用いて再び高圧ホモジナイザー(6)に供給できることを特徴とする請求項2～18の1つに記載の装置。

【請求項20】 -混合ステーションにおいて乳化剤を含有する水相中にシリコン及び／又はシラン成分を注入し、ノズルの寸法に依存する最大で1000バールの圧力差を1000バール未満の絶対圧低下で2つの流れの間に保持することにより予備-エマルジョンを調製し、そして
-予備-エマルジョンの均質化すること
を含んでなる1、2未満のU₉₀値を有する微粒子水性シリコン及び／又はシランエマルジョンの調製方法。

【請求項21】 10000バールまでの最大圧力低下を有する高圧ホモジナイザーにおいて均質化を行い、高圧ホモジナイザーが特にジェット分散機であることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項22】 混合ステーションを出る予備-エマルジョンを直接又は緩衝容器を介して高圧ホモジナイザーに供給することを特徴とする請求項21に記載の方法。

【請求項23】 予備-エマルジョンを高圧ホモジナイザーに供給する前に循環路内の混合ステーションで予備-均質化することを特徴とする請求項21に記載の方法。

【請求項24】 循環路内の混合ステーションにおいて予備-エマルジョンを、不足量の水を用いて均質化してからホモジナイザーに供給し、そこで場合によりそれを転相(invert)させ、次いで水を用いる希釈により必要な濃度にすることを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項25】 循環路内の混合ステーションにおいて予備-エマルジョンを、不足量の水を用いて均質化し、次いでホモジナイザーに供給する前に下流の希釈装置を用いて水で希釈することにより必要な濃度にすることを特徴とする請

(5)

特表2001-517545

求項22に記載の方法。

【請求項26】 希釈水が増粘剤を含有することを特徴とする請求項23又は24に記載の方法。

【請求項27】 ー混合ステーションにおいて乳化剤を含有する水相中にシリコン及び／又はシラン成分を注入し、ノズルの寸法に依存する最大で10バールという圧力差を80バール未満の絶対圧低下で2つの流れの間に保持することにより予備ーエマルションを調製し、そして
ー下流の混合ステーション又は同じ混合ステーションでの後の段階において100バールまでの絶対圧低下を用いて予備ーエマルションを均質化することを含んでなる、乳化のために低い剪断力しか必要でなく且つ増粘剤により安定化される、1.1より大きい U_{90} 値を有する約0.4～5.0 μm の領域内の微ー粗ー粒子水性シリコン及び／又はシランエマルションの調製方法。

【請求項28】 該方法のために請求項1～19に記載の乳化プラントを用いることを特徴とする請求項20～27の1つ又はそれより多くに記載の方法。

【請求項29】 請求項20～28に記載の方法の1つにより得ることができるシリコン化合物及び／又はシランのエマルション。

(6)

特表2001-517545

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、可能な最低の乳化剤含有率を有する微粒子で且つ安定なシリコーンエマルションの調製のため、特に水中油型エマルションの調製のための装置及び方法に関する。

【0002】

水中における不溶性シリコーン及びシランの乳化のための複数の方法が既知である。一般的に、事実上の均質化の前に、乳化剤が微細に分散されているシリコーン中に少量の水をゆっくり攪拌しながら入れ、油中水型エマルションを得、それを後で水で希釈することにより転相 (invert) させてから特殊なプラントで剪断力の作用下でそれを微粒子エマルションに均質化するかあるいはシリコーンを水性乳化剤混合物中に攪拌しながらゆっくり導入してから、得られる粗粒子エマルションを事実上の均質化に供する。

【0003】

最初と一緒に攪拌される混合物は、方法及び活性物質の性質、乳化剤濃度、導入される攪拌エネルギーならびにすべてに増して与えられる時間に依存して、すでに十分に安定なエマルションであり得る。しかしながら、予備エマルションとして知られるこれらのエマルションは概して粗粒子であり、安定性が欠けているので事実上の均質化にすぐに進ませなければならない。均質化の装置及び方法は、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A9 Edition 1987, page 309-310に記載されている。予備エマルションの調製は攪拌装置で行われ、下流の均質化機の型に依存して、それが律速段階である。

【0004】

シリコーンエマルションの調製のためのさらに別の方法は、EP-A-043 091及びEP-A 0 579 458により知られている。EP-A-043 091の方法では、シリコーンの全量をすべての乳化剤と共に少量の水に供給し、高粘度のペースト又はゲルを得、それを次いで希釈により最終的エマルションに転相させる。

(7)

特表2001-517545

【0005】

過剰の水／乳化剤相にシロキサン又はシランを加えることによる通常の方法に従う予備－エマルションの調製は、特に、場合により低分子量シロキサン又は有機化合物で希釈されていることができるモノマー性、線状及び樹脂－様の両方の構造を含み得るケイ素化合物が用いられる場合、これらの構造が原則的に水相と反応することができると、問題の多いものとなる。これらは例えばアルキルアルコキシシラン、アルコキシ基を有する樹脂及び場合により該2つの混合物を含む。

【0006】

さらに別の問題は、既知の方法に従う予備－エマルションの調製が特に時間を浪費するものであるという事実にある。水相中へのシロキサン成分の供給は攪拌しながら制御された方法で、すなわち最適混合が得られる方法で行われる。これは迅速な添加を許さない。

【0007】

活性物質の最初の分子は大過剰の水に出会い、それは時間の経過の間に初めて所望の濃度に達し、粗－粒子の不安定な予備－エマルションを与え、それを可能な限り迅速にホモジナイザーに供給しなければならない。

【0008】

この添加の間に、水に敏感な成分がもし用いられると、水相が緩衝されていても、それは水相の攻撃から不十分にしか保護されず、対応する成分のそれらの間における反応が起こり得る。これは、凝縮プロセス (condensation process) が起こり、得られる粗いエマルション粒子における粘度の上昇がそれに続くために、続く均質化をより困難にし得るかあるいは予備－エマルションをもはやホモジナイザーにそれを供給できない程不安定にし得る。乳化剤を実質的に増加させる (5%の範囲内) ことによりこの欠点に対抗することができるが、これは多くの用途における望ましくない結果及び環境汚染に導く。

【0009】

さらに、例えばアルキルアルコキシシランの場合、通常乳化の間の加水分解及び縮合反応が、得られるエマルションの使用中の無効性及びかくしてその不適切

(8)

特表2001-517545

性を生ずる。

【0010】

予備エマルジョンをペースト又はゲルを経て調製し、それを後に特別な方法で希釈すると、乳化剤含有率が重視されない場合は、低い平均粒度を有する乳剤を調製することができるが、その粒度分布についての詳細は示されていない。

【0011】

少なくとも必要な乳化剤の量を用いて、不満足な程度にしかペーストを与えない複数のシリコーン活性物質があるので、これらの方法はその適用範囲の点で制限される。さらに、例えば脱泡剤エマルジョン又は低い乳化剤含有率 (< 5%) 及び同時に低い活性物質含有率 ($\leq 20\%$) を有するエマルジョンのような複数のエマルジョンを、この方法に従って満足すべく調製することはできない。従って、EP 0 579 458に従う方法では、3~60 μm の範囲内の非常に大きな粒子を有するエマルジョンが非常に時間を浪費する方法で得られる。

【0012】

従って、本発明の目的は、上記の欠点を有しておらず、狭い粒度分布及び低い乳化剤含有率及び活性物質の低から高までの濃度を有する微粒子エマルジョンの調製を可能にする迅速且つかくして経済的な方法を提供することならびに該方法のために適した装置を提供することであった。水に敏感な活性物質は安定な1年より長期間でも一そしてすべてに増して有効なエマルジョンを生ずるべきであった。

【0013】

中でも高い再現性を達成するための特別な目的は、活性物質粒子のある種の表面被覆に必要な量の乳化剤を最初から活性物質と接触させることならびに機械的エネルギーをこれに適合させることであった。これは数学的に正確に記述され得る乳化装置を用いる方法を前提とした。滞留時間により大きく影響を受ける装置は不適切である (例えば攪拌装置など)。

【0014】

最後に、導入されるべきエネルギーは広い範囲に及ぶべきであった—これまでとは異なる構造の数個の装置を用いて初めて達成され得た状況。かくして、同じプ

(9)

特表2001-517545

ラントにおいて、高エネルギー投入から保護されねばならないエマルション－例えば脱泡剤エマルション－ならびに通常のホモジナイザーにより供給されるエネルギーの何倍も必要とするエマルションを調製することが可能である。

【0015】

問題の目的は、下記において混合ステーションと呼ぶ貯蔵容器、ポンプ及びノズルを含む装置により達成され得た。この混合ステーションに製薬学的又は化粧品分散液の調製のために記載されている種類のジェット分散機 (jet disperser) が続くと共に特に有利であることが証明された (Bayer AG / EP 0 101 007)。

【0016】

従って、本発明は、貯蔵タンク (VA、VB、VC) からポンプ P1、P2、P3 を介して供給されるエマルション成分のための第1混合ステーションを有しており、第1混合ステーションは混合装置 M1 を有し、そこでノズル 2、4 が活性物質のジェットを水相 3 と混合して予備－エマルションとする、シリコーン含有及び／又はシラン含有活性物質成分と水相 (成分) を含むシリコーン、シラン又はシリコーン／シランエマルションを調製するための装置に関する (図1及び2を参照されたい)。

【0017】

本発明に従う装置の好ましい態様の場合、第1混合ステーションは高圧ホモジナイザーに連結されており、高圧ホモジナイザーは混合ステーションから出る予備－エマルションを含有する。

【0018】

本発明はまた、
 ー混合ステーションにおいて乳化剤を含有する水相中にシリコーン及び／又はシラン成分を注入することにより予備－エマルションを調製し、そして
 ー高圧ホモジナイザーにおいて均質化すること
 を含んでなる、狭い粒度分布を有する微粒子水性シリコーン及び／又はシランエマルションの調製のための方法ならびにこの方法に従って得ることができるシリコーン化合物及び／又はシランのエマルションに関する。

(10)

特表2001-517545

【0019】

特に、本発明は、

－混合ステーションにおいて乳化剤を含有する水相中にシリコーン及び／又はシラン成分を注入し、ノズルの寸法に依存して最大で10バールの圧力差を100バール未満の絶対圧低下で両方の流れの間に保持することにより予備－エマルジョンを調製し、そして

－予備－エマルジョンを均質化すること

を含んでなる1、2未満の U_{90} 値を有する（すなわち狭い粒度分布を有する）微粒子水性シリコーン及び／又はシランエマルジョンの調製のための方法に関する。

。

【0020】

本発明を添付図面及び実施例によりさらに詳細に説明する。

【0021】

既知の圧力低下（ Δp ）^{STR-0}、既知の乳化剤含有率及び表面要件、既知のノズル直径（ D ）^{STR-0}、既知の界面の表面張力（ γ ）、既知の分散相の粘度（ η ）及び既知の通過の回数（ n ）^{STR-0}を有する本発明に従う装置の場合、予測平均粒度（ d ）を以下の式から算出することができる：

$$d = k A (\Delta p)^{-0.6} A \eta^{0.493} A \gamma^{0.363} A D^{0.163} A n^{0.36}$$

k = 定数（乳化剤含有率／表面要件に関連する）。

【0022】

混合ステーションの心臓は混合装置M1におけるノズル配置であり、その寸法は合わされるべき2つの相の稠度、それらの互いに関する濃度、選ばれる圧力低下及び処理量に依存する。

【0023】

図1は可能な実施態様を示している。例えば、シリコーン油1を第1のノズル2を介して水相3中に注入し、直後に第2のノズル4において強力に混合し、均質化する。次いで最終的微細分散が下流のジェット分散機STR-Dにおいて起こる。ジェット分散機STR-Dは直下流にあることができるかあるいはバッチ式操作の場合には予備－エマルジョン5の全部の調製の後に初めてあることもで

(11)

特表2001-517545

きる。

【0024】

図1に従うノズル配置は、好ましくは、2～3バールの圧力差を有する2つのポンプP1、P3を用い乳化剤の被覆速度が許す場合は乳化剤水溶液及びシリコンが最終的エマルジョン濃度と一緒に供給され、ジェット分散機STR-Dを用いて1回もしくは最高で3回の通過において直接均質化されるような方法で供給される。

【0025】

通過の回数は通常乳化剤の性質及び含有率に依存する。3%の範囲内の乳化剤含有率は、例外は別として、必要な通過を1回のみとする。

【0026】

得られるある種のシリコン活性物質の粒子の表面を比較的ゆっくりしか覆わない乳化剤が存在する場合、乳化剤の全量を含むいくらか不足量の水を用いて操作を行う方法で該方法を修正することができる。この場合に得られる比較的低厚なエマルジョンを乳化剤水溶液に戻し、乳化剤水溶液と一緒にノズルにそして流入する活性物質に戻し供給し、循環路を得ることができる。物質が合わされた後に該循環路が数分間そのままであるかどうかは、乳化剤の濃度及び性質ならびに乳化されるべきシリコンに依存する。残りの水にさらに別の添加剤、例えば増粘剤又は防腐剤を場合により加えることができ、それをさらに別のノズル及びポンプを用いて循環路に加えてからこの予備エマルジョンをジェット分散機STR-Dに供給することができる。

【0027】

図4は高圧ホモジナイザー6として用いられるジェット分散機STR-Dを示す。ジェット分散機STR-Dは、さらに特定のにはポンプ14、場合により脈動ダンパー16及び図3に詳細に示すノズル配置18を含む。2段階ノズル配置18は第1ノズル10及び下流の第2ノズル12を有し、それを用いて予備エマルジョン5が均質化される。各ノズル10、12は管9内の挿入部分(insert part)11を含み、各挿入部分11は2つの反対の毛管孔(capillary holes)15を有して予備エマルジョン5の流れの方向に

(12)

特表2001-517545

逆らって突き出ている円筒状部分 (cylindrical section) 13を有している。円筒状部分13は管9内に環状の空間17を形成し、予備エマルジョン5は管9通って環状空間17内にそしてそこから毛管孔15を介して中間室20内に流れる。毛管孔15は互いに反対向きなので、発生するエマルジョンのジェットは円筒状部分13の内部で互いに衝突する。結果として特に優れた分散が達成される。エマルジョンは中間室20から第2ノズル12の第2の環状空間22内に流出し、そこでそれは再び第2ノズル12の毛管孔24を通過する。均質化されたエマルジョン25は出口26を介してジェット分散機STR-Dを出す。

【0028】

本発明は水—すべての乳化剤を含有する—対活性物質の比率を、ゲル及びペーストも得られるように選ぶことを可能にもする。但し、選ばれるポンプは確動輸送型 (positive conveying type) のものであり、ペーストの稠度を制御する。

【0029】

本発明の利点は、それが事実上連続的に操作され得、あまり時間を浪費せず、顕著な再現性を有することである。それは安定なエマルジョンを与え、その平均粒度は $< 1 \mu\text{m}$ の値を有し、乳化剤含有率は0.5～3%の範囲内である。安定性及び多くの用途のために重要な粒度分布は通常の方法の場合より狭い範囲内にある。

【0030】

しかしながら、いくぶん不安定なエマルジョンが調製される場合もいくつかあり、その場合は粒度及び粒度分布の両方が重要な役目を果たさず、結局コスト又は他の理由のために、混合ステーションの通過後に続く均質化が省略される。そのような場合、これらのエマルジョンの安定性の欠如を、中性の増粘剤の添加によるエマルジョン粘度の実質的な上昇により相殺することができる。多くの場合に劣っているそのようなエマルジョンの加工性の観点から、通常はこの調製法を避ける試みが成される。

【0031】

(13)

特表2001-517545

上記のエマルションは一例えば有機性の一省略できない高粘度活性物質がそれを担っている、高粘度を有するいくつかのエマルションも含んでいる。

【0032】

当然、そのような場合、後で追加的にそのようなエマルションをジェット分散機STR-Dにおいて乳化するのは不経済であり、それは一エマルションの現在の状態が本質的に保持されるべきであつたら一この目的のために必要なプロセス条件下でジェット分散機はエマルションの物理的性質の向上に向かって有意な寄与を成し得ないだろうからである。

【0033】

この場合には、混合ステーションを出る予備一エマルションを例えば100バールまでのもっと高い圧力を用いて第2の混合ステーションで均質化することを薦めることができる。

【0034】

容易に乳化可能なSi化合物を十分な粒子表面被覆速度を有する乳化剤を用いて乳化するべき場合にもこの方法が推奨される。この場合、増粘剤を省略することができる。

【0035】

しかしながら、必要な装置を最少にするために、予備一エマルションを第1混合ステーションの上流の貯蔵タンクに移し、それをそこから異なる圧力条件下で同じ混合ステーションを介して所望のエマルション状態とするのが好ましい。

【0036】

かくして、本発明はまた、

一混合ステーションにおいて乳化剤を含有する水相中にシリコーン及び／又はシラン成分を注入し、ノズルの寸法に依存する最大で10バールの圧力差を80バール未満の絶対圧低下で2つの流れの間に保持することにより予備一エマルションを調製し、そして

一下流の混合ステーション又は同じ混合ステーションでの後の段階において100バールまでの絶対圧低下を用いて予備一エマルションを均質化することを含んでなる、乳化のために低い剪断力しか必要でなく且つ増粘剤により安定化

(14)

特表2001-517545

される、1.1より大きい U_{90} 値を有する（すなわち、より広い粒度分布）約0.4～5.0 μm の領域内の微～粗粒子水性シリコン及び／又はシランエマルジョンの調製方法に関する。

【0037】

1つの実施態様が図2から得られ、図において

VA：活性物質容器

VB：残りの水の容器（＋添加剤）

VC：緩衝容器／中間容器

VE：貯蔵タンク／中間容器

P1, P2：ポンプ（場合により強制輸送ポンプ）

P3, P4, P5：ポンプ

M1：活性物質／水のための混合ノズル

STR-D：ジェット分散機

である。

【0038】

活性物質循環路VA-P1-M1-VAにおいて、水相はVC-P3-M1を介して低圧で注入され、添加が完了した後に循環路VA-P1-M1-VAはもっと高い圧力に切り替えられ、M1が下流のホモジナイザーとして働く。M1の後でエマルジョンを取り出すことができる。

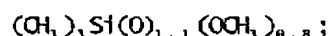
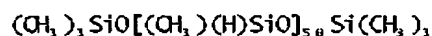
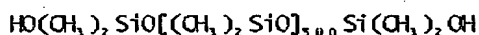
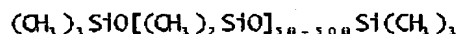
【0039】

但し、もちろん乳化剤は十分に高い粒子被覆速度を有し、それは活性物質がこれらの乳化剤を吸着させる能力にも依存する性質である。

【0040】

シリコン及びシラン成分の例は、

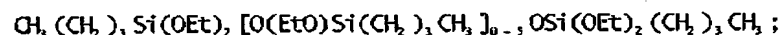
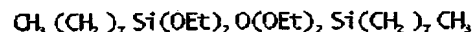
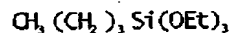
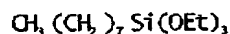
－通常の組成を有するシリコン化合物：



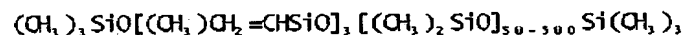
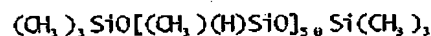
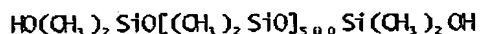
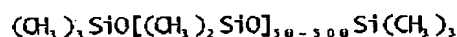
(15)

特表2001-517545

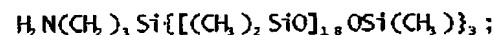
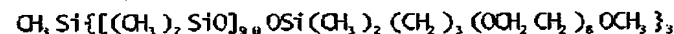
－オルガノアルコキシシラン、その加水分解生成物、例えば：



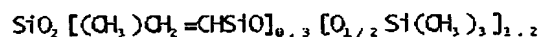
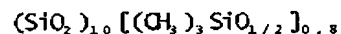
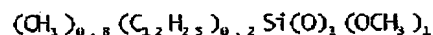
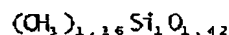
－水素、アルコキシ、ポリエーテル及びヒドロキシ基などのケイ素－官能基結合基を有する及び／又は有していない、ポリエーテル、アミン又はハロゲンもしくは擬ハロゲンなどの有機官能基的に結合している基を有する及び／又は有していない線状ポリオルガノシロキサン、例えば：



－水素、アルコキシ、ポリエーテル及びヒドロキシ基などの結合ケイ素－官能基を有する及び／又は有していない、ポリエーテル、アミン又はハロゲンもしくは擬ハロゲンなどの有機官能基的に結合している基を有する及び／又は有していない分枝ポリオルガノシロキサン、例えば：



－アリール－、アルキル－有機官能基的に修飾されたアルキル基を有するシリコーン樹脂、希釈剤を含むもしくは含まないアルコキシ官能基性樹脂、例えば：



(15)

特表2001-517545

—上記の成分の混合物又は無機もしくは有機性の不溶性添加物との混合物である。

【0041】

乳化剤という用語はシリコーン乳化において通常用いられる種類のイオン性及び非イオン性乳化剤ならびにそれらの混合物を意味する。

【0042】

適したイオン性乳化剤は、活性物質に依存して、例えば：

- エチレン—もしくはプロピレンオキシド単位を有するか又は有していない炭素数が8～18のアルキルスルホネート；
- サルフェートエステル、例えば $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{6-11}\text{SO}_3\text{H}$ ；
- アルキルアールスルホネート、例えばドデシルベンゼンスルホネート；
- 第4級アンモニウム化合物、例えばドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド及びそれらの塩である。

【0043】

しかしながら、そのHLB値が10～16である非イオン性乳化剤が好ましい。この範囲内の混合物が存在する場合、それらは2.7～18.7のHLB値を有する乳化剤の組合わせを含み得る。

【0044】

適した非イオン性乳化剤は、エチレンオキシドと脂肪族アルコール、アルキルフェノール、トリグリセリド又は糖の付加物：ポリエチレンオキシドソルビタンラウレート、パルミテート及びステアレート；エチレンオキシドとアルキルアミンの付加物：ならびにポリビニルアルコール（例えばMowiol）、特にトリデシルアルコールとのエトキシ付加物、ソルビタンモノオレートとのエトキシ付加物（ICIからのTween[®]製品）、ソルビタンモノオレートならびにそれらの混合物である。

【0045】

平均粒径—本文では粒度とも呼ぶ—は、エマルションのすべての粒子の合計体積を粒子の数で割ることから得られる体積平均（volumetric mea

(17)

特表2001-517545

n) から算出される。

【0046】

粒度分布の幅の数値は、与えられる粒子の量から、最小直径を有する粒子から粒子の量の10重量%の量まで(d10)及び最大直径を有する粒子から粒子の量の10重量%の量まで(d90)を計算に入れず、残りの最大粒子の直径及び残りの最小粒子の直径の差を、すべての粒子の50重量%より大きく、すべての粒子の50重量%より小さい粒子の直径(d50)で割る方法で算出した。この数値を下記において U_{90} と呼ぶ：

【0047】

【数1】

$$U_{90} = \frac{d90 - d10}{d50}$$

【0048】

(図5、6、7及び8を参照されたい)。

【0049】

平均粒度はフラウンホーファー回折(Fraunhofer diffraction)、超遠心又はMie理論を用いる測光法により測定した。分布曲線は超遠心機を用いて測定した。

【0050】

付録(appendix)において概略工程系統図(図2)に示す装置は、活性物質、乳化剤及びそれらの濃度に柔軟なやり方(flexible manner)で注文通りにプロセス調整を行うことを可能にする。

【0051】

例えば、容易に乳化可能な生成物が存在し、乳化剤が「速く」、好ましい濃度で存在する好ましい場合は、活性物質を(VAから)水/乳化剤混合物(VCから)と一緒に所望の比率でM1に供給することができ、得られる予備-エマルションは直接又は緩衝容器(VD)を介してジェット分散機STR-Dに供給され、1回の通過で均質化され、次いで充填ステーションに供給される。

【0052】

(18)

特表2001-517545

この手順はポンプの確実な制御又は同期化 (synchronization) を必要とする。これを省略しなければならず、M1と一緒に供給される間の乳化剤/活性物質の正確な比率が完全に必要ではない場合、それでもエマルションにおける活性物質の必要な濃度を保証するために、活性物質を計算された不足量の水/乳化剤混合物にM1を介して供給し、得られる予備-エマルションを絶えず水/乳化剤混合物に(VCの後で)戻し、それを再び活性物質と一緒にM1を介する循環路において供給することができる。活性物質の全部が消費されたら、記載したばかりの循環路(M1-VC-M1)に類似の循環路を用いて残りの水を加えることにより(VBから)、ノズルM1を介して予備-エマルションを最終的濃度とし、上記の通りに均質化する。

【0053】

乳化が困難な活性物質、「遅い」乳化剤又は非常に低い乳化剤濃度の場合、上記の通りに操作する前に、循環路においてVC及びM1を介して2回予備-乳化を行ってからSTR-Dに供給することができる。

【0054】

ペースト又はゲルが重要であると考えられ、活性物質がこのために適している場合、それをいくらか不足量の水(VCから) -しかし乳化剤全部-と一緒にM1中に供給し、得られるエマルションを上記の通りにVCに戻し、その内容物と共に、M1を介して活性物質と一緒に繰り返し噴霧することができる。それにより高粘度の予備-エマルションが得られ、それは選ばれる条件に依存してペースト又はゲル稠度を有することができる。

【0055】

該エマルションを一意図される用途に依存して-そのまま充填することができるかあるいは下記に記載するようにさらに処理することができる。

【0056】

上記のようにSTR-Dで均質化する前に、それをM1に通過させ、そこで場合により増粘剤又は他の通常の添加剤を含むことができる残りの水(VBから)を注入して計算された組成を得る。

【0057】

(19)

特表2001-517545

1回より多いSTR-Dの通過が必要な場合、エマルションを充填する前にVE-STR-Dを介する別のサイクルを行うことができる。

【0058】

しかしながら、数回の個別の通過が必要な場合、VEの後に緩衝容器VDからSTR-Dを介する1回の通過で乳化を行い、完了した後にそこからSTR-Dを介して再びVDへの2回目の通過で乳化を行うことなどが可能である。

【0059】

下記の実施例において、別に規定しなければすべてのデータは重量に関する。

【0060】

以下の略字を用いる：

Me：-CH₃，

Et：-C₂H₅，

Octeo：C₈H₁₇Si(OEt)，

V：予備-エマルション

本発明に従う実施例と本発明に従っていない実施例において水／乳化剤混合物に関する調製は事実上同じなので、予備-エマルションの調製に必要な時間のみを表に示す。事実上の均質化段階は、比較において乳化装置の容量に大きく依存するので、同様に時間の考慮に含まれなかった。

【0061】

表において、本発明に従う実施例をボールド体で印刷し、比較実施例をイタリック体で印刷する。

【0062】

【実施例】

A. 樹脂エマルション

実施例1 (比較実施例)

238.7gの蒸留水を2lの容器中で60℃に加熱し、15.5の合計HLB値を有する55gのPOE-ステアリルアルコールとPOE-セチルアルコールの熔融混合物-パッチ全体に基づいて2.50%に相当する-を攪拌しながら加えた。

(20)

特表2001-517545

【0063】

40℃に冷却した後、平均組成 $(CH_3)_{1.16}Si_1O_{1.42}$ を有する80%の樹脂を含み、1620mPa・sの粘度のIsopar[®]-G溶液の1447.6gを250~400rpmの搅拌速度で1時間以内に加えた。約400rpmの搅拌速度で10分間搅拌を続けた。1.76gのカルボキシメチルセルロース(Walocel CRT 5000 GA)の水溶液の458.7gを25分以内に搅拌しながら加えた。搅拌を40分間続けた。

【0064】

Gaulin型の通常の高圧ホモジナイザーにおいて $\Delta P=250$ バールの圧力低下を用い、6回の通過で予備-エマルジョンを均質化した。結果を表1に示す。

【0065】

実施例2 (比較実施例)

3.00%の合計乳化剤含有率を用いて実施例1を繰り返した。結果を表1に示す。

【0066】

実施例3

実施例1の場合と同じバッチを-しかし2.2%の乳化剤混合物を用いて-2.7273倍に拡大した。645.0gの蒸留水をVC(付属図2を参照されたい)中で50℃に加熱し、15.5の合計HLB値を有する133gのPOE-ステアリルアルコールとPOE-セチルアルコールの溶融混合物-バッチ全体に基づいて2.20%に相当する-を搅拌しながら加え、3バールにおいてP3を用い、M1(ノズル直径2.1/1.0mm)を介してVCに強制し、P3を用いてM1を介し、VCに30秒間循環させた。3948gの実施例1の場合と同じ樹脂をこの循環路内に、P1を用いてVAから、5バールにおいて17分以内にM1中に注入した。次いで循環路を10分間保持し、次いで1264.2gの水中の4.8gのカルボキシメチルセルロース(Walocel CRT 5000 GA)の水溶液をVBからM1を介して9分以内に循環路内に注入した。添加が完了した後、循環路をさらに40分間保持してから予備-エマルジョンを

(21)

特表2001-517545

ジェット分散機STR-D（ノズル直径：0.2828mm）において、 $\Delta P = 250$ パールの圧力低下を用いて3回の通過で均質化した。結果を表1に示す。

【0067】

実施例4

2. 5%の合計乳化剤含有率を用いて実施例3を繰り返した。結果を表1に示す。

【0068】

実施例5

2. 8%の合計乳化剤含有率を用いて実施例3を繰り返した。結果を表1に示す。

【0069】

実施例6

3. 0%の合計乳化剤含有率を用いて実施例3を繰り返した。結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

(22)

特表2001-517545

表1

通過の回数						粒度 ϕ [μm]						安定性 [月]					
← 実施例 →						← 実施例 →						← 実施例 →					
1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
V	V	V	V	V	V	>5.000	>5.000	>5.000	>5.000	5.000	>5000	0	0	0	0	0	0
1	1	1	1	1	1	4.954	4.760	2.915	2.550	2.453	2.106	/	/	/	/	/	/
2	2	2	2	2	2	4.687	4.487	2.143	0.653	0.660	0.634	0.5	0.5	>6	>6	>6	>6
3	3	3	3	3	3	4.423	4.390	1.617	0.642	0.593	0.589	0.5	0.5	>6	>6	>6	>6
4	4					4.343	4.202					0.5	0.5				
5	5					4.216	4.068					0.5	0.5				
6	6					4.094	3.989					0.5	0.5				

【0071】

E. 樹脂／シラン（水に敏感）エマルション

実施例 7（比較実施例）

(23)

特表2001-517545

41の搅拌されている容器において、816.22gの水及び2.18gのジエタノールアミンを15.3の合計HLB値を有する22gのエトキシ化ソルビタンモノラウレートとエトキシ化オレイルアルコールの乳化剤混合物-バッチ全体に基づいて1重量%に相当する-に加え、80℃で2時間搅拌し、透明な溶液を得た。49.2%のオクチルトリエトキシシラン及び50.8%の組成 $(\text{CH}_3)_{0.8}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{0.2}\text{Si}(\text{O})_2(\text{OCH}_3)_2$ を有する樹脂の1359.6gの混合物を、冷却された溶液に700rpmの搅拌速度で65分以内に加えた。添加の完了後、550rpmにおいて搅拌を30分間続けた。粒度決定のために30分後に試料を採取した。予備-エマルジョンをGaulin型の通常ホモジナイザーにおいて $\Delta P=250$ バールの圧力低下を用い、2回の通過で均質化した。結果を表2に示す。

【0072】

実施例8

実施例7からのバッチを2倍にした。1632.44gの水及び4.36gのジエタノールアミンをVC（図2を参照されたい）において、15.3の合計HLB値を有する44gのエトキシ化ソルビタンモノラウレートとエトキシ化オレイルアルコールの乳化剤混合物-バッチ全体に基づいて1重量%に相当する-に加え、80℃で2時間搅拌し、透明な溶液を得た。冷却後、溶液を3バールで1分間、循環路VC-P3-M1-VCにおいてポンプ輸送した。49.2%のオクチルトリエトキシシラン及び50.8%の組成 $(\text{CH}_3)_{0.8}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{0.2}\text{Si}(\text{O})_2(\text{OCH}_3)_2$ を有する樹脂の2719.2gの混合物を5バールにおいてこの循環路内に、P1を用いてVAから、M1（ノズル直径：2.1/1.0mm）を介して3.5分以内に注入した。添加の完了後、上記の循環路を3バールにおいてさらに15分間保持した。粒度決定のために5分後及び15分後に試料を採取した。予備-エマルジョンを $\Delta P=100$ バールの圧力低下を用いて2回の通過で均質化した。結果を表2に示す。

【0073】

実施例9（比較実施例）

41の搅拌されている容器において、163.2gの水及び2.18gのジエ

(24)

特表2001-517545

タノールアミンを15.3の合計HLB値を有する22gのエトキシ化ソルビタンモノラウレートとエトキシ化オレイルアルコールの乳化剤混合物－バッチ全体に基づいて1重量％に相当する－に加え、80℃で2時間攪拌し、透明な溶液を得た。49.2％のオクチルトリエトキシシラン及び50.8％の組成 $(\text{CH}_3)_{0.8}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{0.2}\text{Si}(\text{O})_2(\text{OCH}_3)_2$ を有する樹脂の1359.6gの混合物を、冷却された溶液に700rpmの攪拌速度で65分以内に加えた。添加の完了後、550rpmにおいて攪拌を15分間続け、高粘度のペーストを得た。上記の攪拌速度において653.0gの水を30分以内に加え、粒度が $5\mu\text{m}$ 未満に落ちるまで(45分)攪拌を続けた。予備－エマルジョンをGaulin型の通常のホモジナイザーにおいて $\Delta P = 200$ バールの圧力低下を用い、2回の通過で均質化した。結果を表2に示す。

【0074】

実施例10

実施例9からのバッチを3倍にした。489.60gの水及び6.54gのジエタノールアミンをVC(図2を参照されたい)において、15.3の合計HLB値を有する66gのエトキシ化ソルビタンモノラウレートとエトキシ化オレイルアルコールの乳化剤混合物－バッチ全体に基づいて1重量％に相当する－に加え、80℃で2時間攪拌し、透明な溶液を得た。冷却後、溶液を3バールで1分間、循環路VC－P3－M1－VCにおいてポンプ輸送した。49.2％のオクチルトリエトキシシラン及び50.8％の組成 $(\text{CH}_3)_{0.8}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{0.2}\text{Si}(\text{O})_2(\text{OCH}_3)_2$ を有する樹脂の4078.8gの混合物を5バールにおいてこの循環路内に、P1を用いてVAから、M1(ノズル直径:2.1/1.0mm)を介して5分以内に注入した。添加の完了後、上記の循環路を3バールにおいてさらに4分間保持した。次いで1959gの水を上記の循環路内にVBからM1を介して10分以内に注入した。すべての水を加えた後、予備－エマルジョンを循環路内でさらに1分間予備－均質化し、粒度決定のために試料を採取し、 $\Delta P = 100$ バールの圧力低下を用いてジェット分散機において2回の通過で均質化を行った。結果を表2に示す。

【0075】

(25)

特表2001-517545

【表2】

表2

通過の回数			圧力低下 ΔP [bar]			粒度 ϕ [μm]			必要な予備- エマルション時間[分]			分布 U_{90}		
実施例			実施例			実施例			実施例			実施例		
7	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	9
V	V	V	0	3/5	0	>5.000	3.773	4.241	95	20*	110			
1	1	1	250	100	200	1.766	0.647	0.763				2.03	1.21	1.75
2	2	2	250	100	200	1.707	0.609	0.548				1.32	1.02	1.21

*2倍のパッチを用いる

+3倍のパッチを用いる

【0076】

実施例11

390.83gの水及び3.17gのジエタノールアミンをVC（図2を参照

(26)

特表2001-517545

されたい)において、15.3の合計HLB値を有する32gのエトキシ化ソルビタンモノラウレートとエトキシ化オレイルアルコールの乳化剤混合物－パッチ全体に基づいて0.64重量％に相当する－に加え、80℃で2時間攪拌し、透明な溶液を得た。冷却後、溶液を3バルで1分間、循環路VC－P3－M1－VCにおいてポンプ輸送した。49.2％のオクチルトリエトキシシラン及び50.8％の組成 $(CH_3)_{0.8}(C_{12}H_{25})_{0.2}Si(O)_2(OCH_3)_2$ を有する樹脂の1980gの混合物を5バルにおいてこの循環路内に、P1を用いてVAから、M1（ノズル直径：1.8/0.9mm）を介して3分以内に注入した。添加の完了後、上記の循環路を3バルにおいてさらに2分間保持した。次いで2594gの水を上記の循環路内にVBからM1を介して13分以内に注入した。すべての水を加えた後、予備－エマルジョンを循環路内で4分間予備－均質化し、粒度決定のために試料を採取し、 $\Delta P = 95$ バルの圧力低下を用いてジェット分散機において2回の通過で均質化を行った。結果を表3に示す。

【0077】

【表3】

表3

通過の回数	圧力低下 ΔP [バル]	粒度 ϕ [μm]	必要な予備- エマルジョン時間 [分]	乳化剤 含有率 [%]	エマルジョン 安定性 [月]
V	3/5	4.326	25	0.64	-
1	95	0.621			>6
2	95	0.611			>6

【0078】

C. シリコーン油エマルジョン

実施例12

1850gの水を50℃において、13.5の合計HLB値を有する150gのエトキシ化トリグリセリドとエトキシ化トリデシルアルコールの溶融乳化剤混合物－パッチ全体に基づいて3重量％に相当する－にVC（図2を参照されたい）中で加え、3バルで2分間、循環路VC－P3－M1－VCにおいてボ

(27)

特表2001-517545

ンプ輸送し、冷却し、粘度 $\eta = 350 \text{ mPa s}$ を有する3000 gのジオルガノポリシロキサンをこの循環路内に、P1を用いてVAから、5バルにおいて、M1（ノズル直径1.4/0.7 mm）中に18分以内に注入した。次いで250バルの圧力低下を用い、STR-Dにおいて均質化を行った。結果を表4に示す。

【0079】

実施例13

1550 gの水を45℃において、15.4の合計HLB値を有する200 gのエトキシ化トリグリセリドとエトキシ化トリデシルアルコールの溶融乳化剤混合物－バッチ全体に基づいて4重量％に相当する－にVC（図2を参照されたい）中で加え、3バルで2分間、循環路（ノズル直径1.4/0.7 mm）においてポンプ輸送し、冷却し、粘度 $\eta = 350 \text{ mPa s}$ を有する1750 gのジオルガノポリシロキサンをこの循環路内に、P1を用いてVAから、5バルにおいて、M1（ノズル直径2.1/1.0 mm）中に5.5分以内に注入した。添加の完了後、3バルにおいてさらに5分間、循環路においてポンプ輸送を続けた。次いでVBからの1500 gの水をM1を介し、5バルにおいて8分以内に注入した。3バルにおいてさらに5分の循環の後、250バルの圧力低下を用い、STR-Dにおいて均質化を行った。結果を表4に示す。

【0080】

実施例14

1240 gの水を50℃において、15.4の合計HLB値を有する180 gのエトキシ化トリグリセリドとエトキシ化トリデシルアルコールの溶融乳化剤混合物－バッチ全体に基づいて4.5重量％に相当する－にVC（図2を参照されたい）中で加え、3バルで1分間、循環路VC－P3－M1－VCにおいてポンプ輸送し、冷却し、粘度 $\eta = 350 \text{ mPa s}$ を有する800 gのジオルガノポリシロキサンをこの循環路内に、P1を用いてVAから、5バルにおいて、M1（ノズル直径2.1/1.0 mm）中に1.5分以内に注入した。添加の完了後、3バルにおいてさらに2分間、循環路においてポンプ輸送を続けた。次いでVBからの1780 gの水をM1を介し、5バルにおいて8.5分以内

(28)

特表2001-517545

に注入し、同じ循環路内で3バールにおいて2分間均質化を行った。次いで200バールの圧力低下を用い、STR-Dにおいて均質化を行った。結果を表4に示す。

【0081】

実施例15（比較実施例）

620gの水を50℃において、15.4の合計HLB値を有する90gのエトキシ化トリグリセリドとエトキシ化トリデシルアルコールの溶融乳化剤混合物－パッチ全体に基づいて4.5重量％に相当する－に、攪拌されている容器中で加え、3分間攪拌し、冷却し、粘度 $\eta = 350 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ を有する400gのジオルガノポリシロキサンを攪拌しながら滴下ロートを介し、13分以内に加えた。添加の完了の後、400rpmにおいて攪拌をさらに5分間続けてから890gの水を300rpmにおいて27分以内に加えた（かなりの発泡）。予備－エマルジョンをGaulin型の通常ホモジナイザーにおいて $\Delta P = 200$ バールの圧力低下を用いて2回の通過で均質化した。結果を表4に示す。

【0082】

【表4】

(29)

特表2001-517545

表4

通過の回数				粒度 φ [μm]				必要な予備- エマルション時間[分]				活性物質濃度 [%]				IR703安定性 [月]			
実施例				実施例				実施例				実施例				実施例			
12 ¹⁾	13 ²⁾	14 ³⁾	15 ⁴⁾	12	13	14	15	12	13	14	15	12	13	14	15	12	13	14	15
V	V	V	V	-	-	-	-	18	23.5	14	45	60	35	20	20	-	-	-	-
1	1	1	1	1.0	0.960	2.743	3.411					60	35	20	20	>6	>6	6	6
2	2	2	2	0.9	0.832	0.910	3.317					60	35	20	20	>6	>6	6	6
3	3	3	3	0.8	0.767	0.822	2.534					60	35	20	20	>6	>6	6	<6
	4	4	4		0.777	0.798	2.406										>6	6	<6
							2.362												<6
							2.254												<6

1) 5000 g バッチ

2) 5000 g バッチ

3) 4000 g バッチ

4) 2000 g バッチ

【0083】

実施例 16

2800 gの水、4.6 gの37%塩酸、5.25 gのグリシン、51.3 g
のグリセロール、200 gのアルキルベンジルアンモニウムブロミド、11.4

(30)

特表2001-517545

のHLB値を有する30gのエトキシ化トリデシルアルコール及び22.6gのグリコールをVC（図2を参照されたい）に装填し、循環路VC-P3-M1-VC内で3バルにおいて30秒間ポンプ輸送した。粘度 $\eta=40\text{ mPa s}$ を有する2056gの水素-保有オルガノポリシロキサンを上記の循環路内に、7バルにおいて100秒以内に、VAからP1を用いてM1（ノズル直径：1.8/0.9mm）中に注入した。添加の完了後、予備-エマルジョンを緩衝容器VD中にポンプ輸送し、わずかに後の段階でP4を用い、ジェット分散機STR-Dにおいて $\Delta P=250$ バルの圧力低下を用いて1回の通過で均質化した。結果を表5に示す。

【0084】

【表5】

表5

実施例番号	通過の回数	粒度 の μm	時間 [分/秒]	合計乳化 時間 [分/秒]	安定性 [月]
16	V		2'10"		
	I	0.368	4'40"		>6
				6'50"	

【0085】

D. 混合ステーションにおけるシリコンエマルジョン

実施例17

11.4のHLB値を有する96.6gのエトキシ化トリデシルアルコール、粘度 $\eta=500\text{ mPa s}$ を有する552.72gのポリジメチルシロキサン、 $382\sim432^\circ\text{C}$ の沸点範囲を有する994.84gの鉱油ラフィネート及び691.04gのフタル酸ジ-（2-エチルヘキシル）の混合物を容器VAから3バルの圧力において、最初に1分間M1（ノズル直径：1.4/0.6mm）を介して循環路VA-P1-M1-VA内においてポンプ輸送した。次いで464.52gの水と0.28gのベンジルアルコールモノヘミホルマルの溶液をこの循環路内に、3.5~4バルの圧力においてVC-P3-M1を介して3分以内に注入した。すべての水が加えられた後、循環路VA-P1-M1-VA

(31)

特表2001-517545

内でさらに3分間、3バールの圧力でポンプ輸送を続けた。この循環路を12バールの圧力でさらに10分間保持した。高粘度の安定なエマルジョンが得られる。結果を表6に示す。

【0086】

【表6】

表6

実施例番号	時間 [分/秒]	粒度 ϕ (μm)	粘度 [mPas]	安定性 [月]
17	17	1.748	2670	>6

【0087】

実施例18（本発明に従う）

粘度 $\eta = 1000 \text{ mPas}$ を有する2800gのポリジメチルシロキサンを活性物質循環路VA-P1-M1-VAを介し、循環路VC-P3-M1内に置かれた800gの水中の18.1のHLB値を有する171.9gのエトキシ化トリグリセリド及び11.4のHLB値を有する148.1gのエトキシ化トリデシルアルコールの溶液中に注入した。そうする間に、活性物質循環路の初期絶対圧は9分以内で5バールから12バールに上昇した。循環路VC-P3-M1の圧力はこの上昇に追従した—それぞれの場合に2バール低かった。合計で12分の後、活性物質の供給が終了し、粘性の白いペーストが得られた。これを冷却しながらさらに14分間、循環路VC-P3-M1内で10バールにおいてポンプ輸送する。

【0088】

次いで4080gの水を25℃において、P2を用いてVBから、12バールの圧力において約5分以内で注入した。そうする間に、循環路VC-P3-M1における希釈が増すとともに圧力は4.5バールに降下し、ポンプP2は2バール高い圧力でこの降下に追従した。すべての水が加えられた後、循環路VC-P3-M1内の圧力を80バールに上げ、エマルジョンを混合ステーションからM1を介して取り出した。

(32)

特表2001-517545

【0089】

低粘度の安定なエマルションが得られた。

【0090】

結果を表7に示す。

【0091】

実施例19（本発明に従う）

粘度 $\eta = 350 \text{ mPa s}$ を有する2800 gのポリジメチルシロキサンを活性物質循環路VA-P1-M1-VAを介し、循環路VC-P3-M1内に置かれた800 gの水中の18.1のHLB値を有する171.9 gのエトキシル化トリグリセリド及び11.4のHLB値を有する148.1 gのエトキシル化トリデシルアルコールの溶液中に注入した。そうする間に、活性物質循環路の初期絶対圧は6分以内で7バールから10バールに上昇した。循環路VC-P3-M1の圧力はこの上昇に追従した—それぞれの場合に2バール低かった。合計で6分の後、活性物質の供給が終了し、粘性の白いペーストが得られた。これを冷却しながらさらに20分間、循環路VC-P3-M1内で10バールにおいてポンプ輸送した。

【0092】

次いで4080 gの水を25℃において、P2を用いてVBから、10バールの圧力において約5分以内で注入した。そうする間に、循環路VC-P3-M1における希釈が増すとともに圧力は4バールに降下し、ポンプP2は2バール高い圧力でこの降下に追従した。すべての水が加えられた後、循環路VC-P3-M1内の圧力を80バールに上げ、エマルションを混合ステーションからM1を介して取り出した。

【0093】

低粘度の安定なエマルションが得られた。

【0094】

結果を表7に示す。

【0095】

【表7】

(33)

特表2001-517545

表7

実施例番号	時間 [分/秒]	粒度 ϕ [μm]	U_{90}	安定性 [月]
18	32	0.689	1.541	>6
19	32	0.531	1.168	>6

【図面の簡単な説明】

【図1】

混合ステーションを示す図。

【図2】

高圧ホモジナイザーを有する本発明に従う装置の略図。

【図3】

ジェット分散機のノズル配置を示す図。

【図4】

高圧ホモジナイザーを示す図。

【図5】

実施例10の微分及び積分粒度分布を示す図。

【図6】

実施例9の微分及び積分粒度分布を示す図。

【図7】

実施例18の微分及び積分粒度分布を示す図。

【図8】

実施例19の微分及び積分粒度分布を示す図。

【符号の説明】

VA 活性物質容器

VB 残りの水の容器（+添加剤）

VC 緩衝容器／中間容器

VE 貯蔵タンク／中間容器

P1 ポンプ（場合により強制輸送ポンプ）

P2 ポンプ（場合により強制輸送ポンプ）

(34)

特表2001-517545

P3 ポンプ

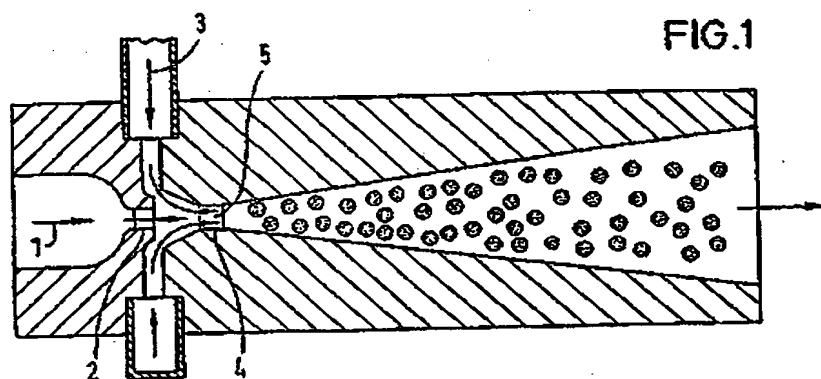
P4 ポンプ

P5 ポンプ

M1 活性物質／水のための混合ノズル

STR-D ジェット分散機

【図1】



(35)

特表2001-517545

【図2】

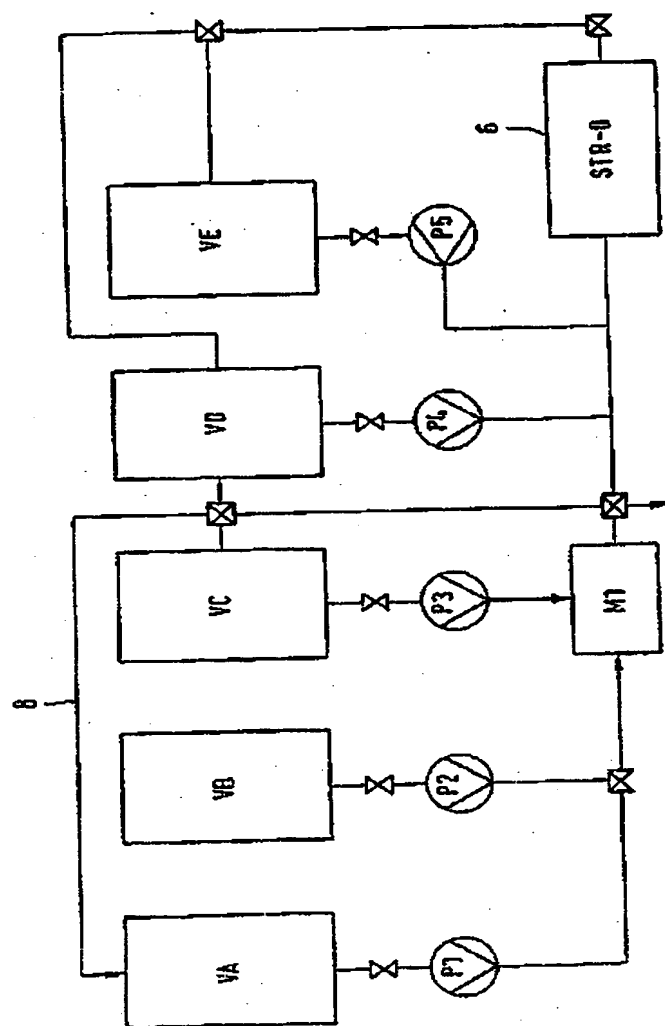
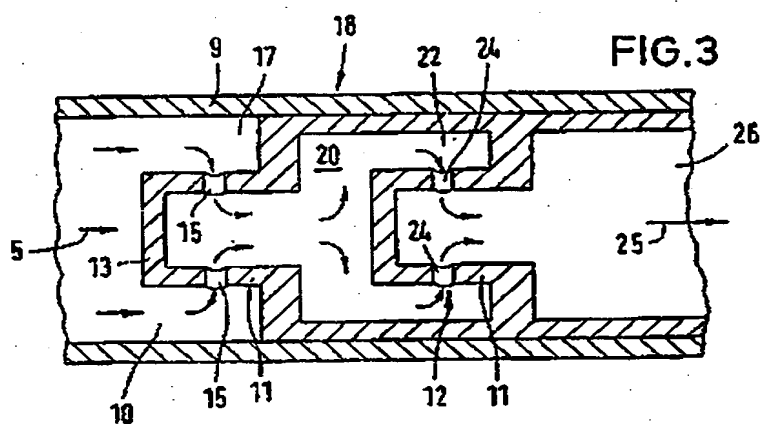


FIG.2

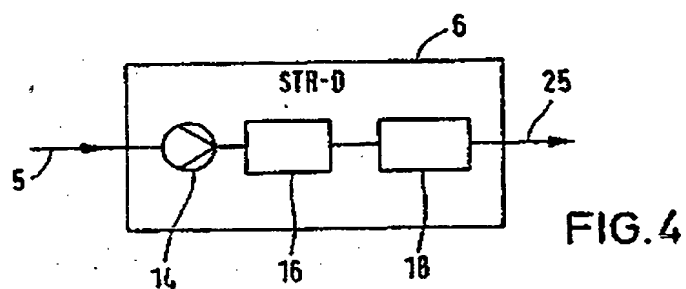
(36)

特表2001-517545

【図3】



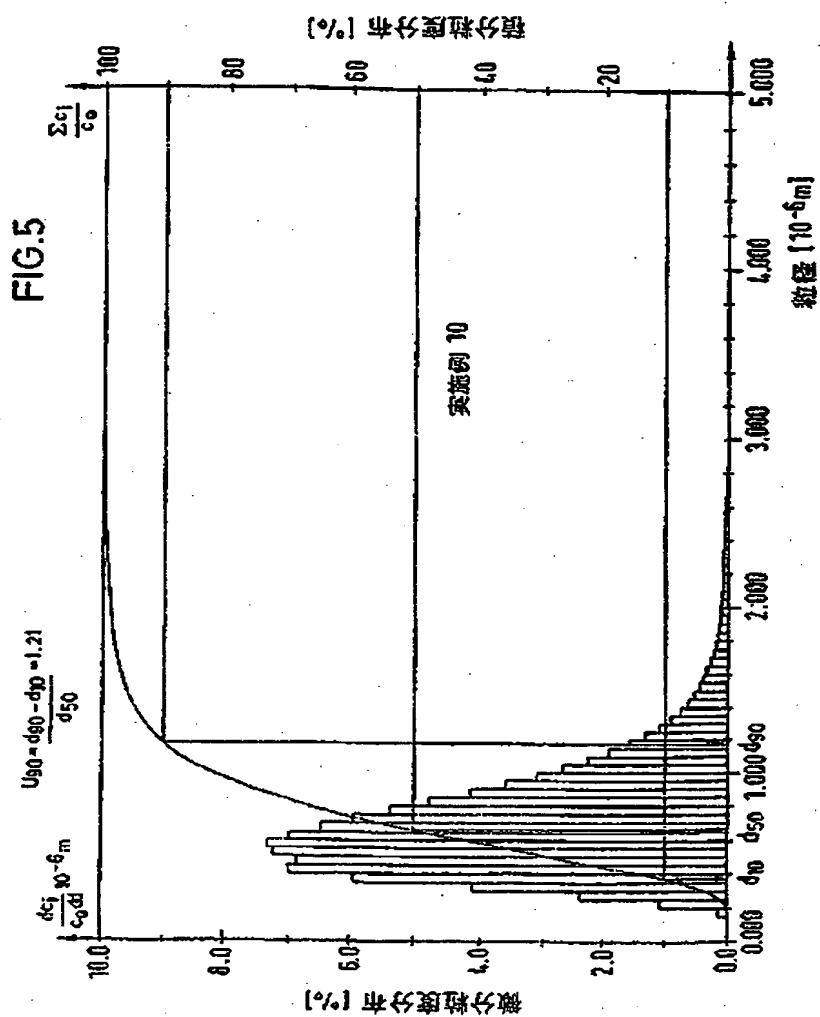
【図4】



(37)

特許2001-517545

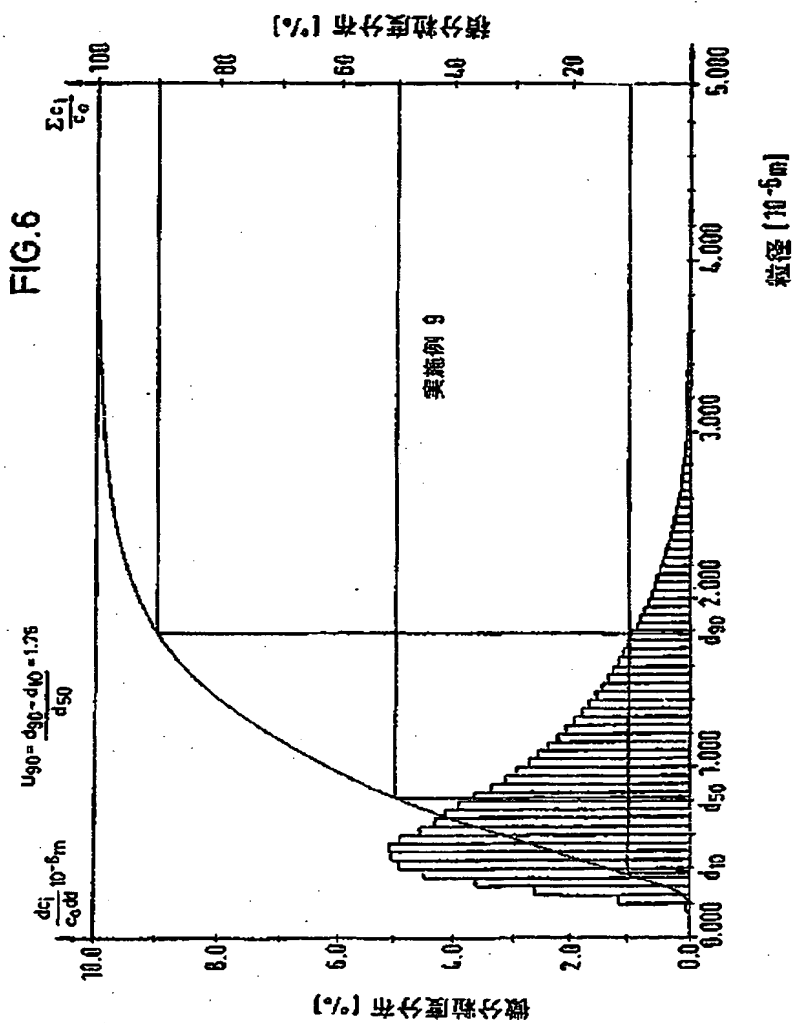
【図5】



(38)

特表2001-517545

【図6】

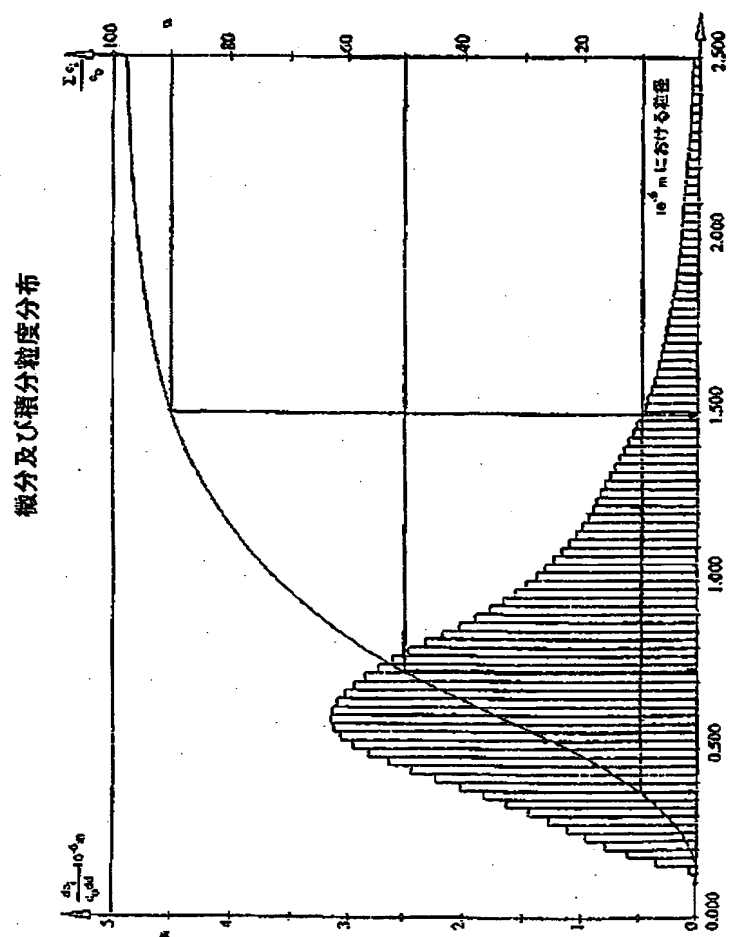


(39)

特表2001-517545

【図7】

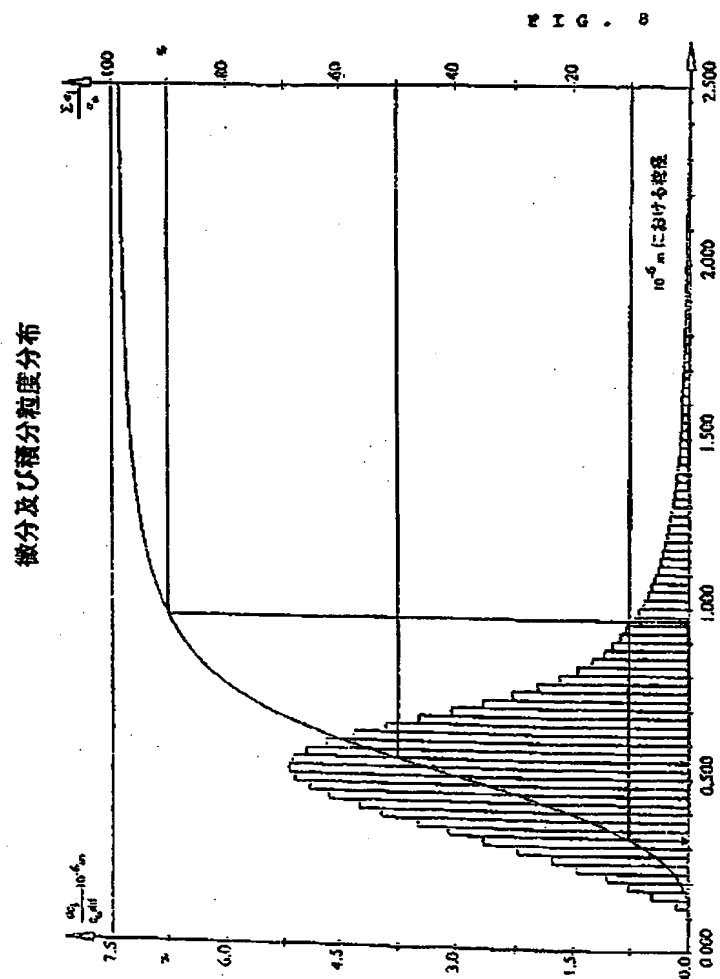
FIG. 7



(40)

特表2001-517545

【図8】



(41)

特表2001-517545

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年3月24日(2000.3.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 貯蔵タンク(VA、VB、VC)からポンプ(P1、P2、P3)を用いて供給されるエマルジョン成分のための第1混合ステーションを有し、

－第1混合ステーションが混合装置(M1)を有し、そこでノズル(2、4)が活性物質のジェットを水相(3)と混合して予備-エマルジョン(5)とし、

－ノズル(2、4)の間の距離が第2のノズル(4)の直径の1～10倍、好ましくは2～4倍であり、

－第2の下流のノズル(4)の直径が第1のノズルの直径の約2～3倍大きく、

－混合ステーションがジェット分散機(STRD)(6)に連結されており、それによりジェット分散機(6)が混合ステーションを出る予備-エマルジョン(5)を受け取り、

－ジェット分散機(6)における圧力低下が2～1000バール、好ましくは5～600バールであり、

－緩衝容器として働く中間容器(VD)が混合装置(M1)に連結されており、ジェット分散機(6)が中間容器(VD)を介して予備-エマルジョン(5)を受け取る

ことを特徴とするシリコーン-含有及び/又はシラン-含有活性物質成分と水相のシリコーン-及び/又はシランエマルジョンの調製装置。

【請求項2】 混合ステーションが予備-均質化装置(VC、P3)を有し、そこで予備-エマルジョンが循環路において予備-均質化されることを特徴とする請求項1に記載の装置。

(42)

特表2001-517545

【請求項3】 混合ステーション及びジェット分散機(6)の前に希釈装置(VB、P2)が配置されていることを特徴とする請求項1～2の1つに記載の装置。

【請求項4】 混合装置(M1)が前後(behind the other)に配置された2つのノズル(2、4)を含むことを特徴とする請求項1～3の1つに記載の装置。

【請求項5】 混合装置(M1)のノズル(2、4)の間の圧力差が1～10バール、好ましくは約2～3バールであることを特徴とする請求項4に記載の装置。

【請求項6】 混合装置(M1)の第1のノズル(2)が、供給される水相(3)中に活性物質(1)のジェットを注入すること、ならびに第2のノズル(4)が活性物質(1)のジェットを水相(3)と強力に混合し、均質化することを特徴とする請求項1～5の1つに記載の装置。

【請求項7】 ジェット分散機(6)が前後に配置された数個のノズル(10、12)を含むことを特徴とする請求項1～6の1つに記載の装置。

【請求項8】 混合ステーションにおける絶対圧低下が2～100バール、特に2～60バールであることを特徴とする請求項1～7の1つに記載の装置。

【請求項9】 希釈装置が残りの水及び場合による添加剤を含有する容器(VB)ならびにポンプ(P2)を含み、該ポンプを用い、混合装置(M1)のノズル(2)により水を予備-エマルジョンに加えることができることを特徴とする請求項3～8に記載の装置。

【請求項10】 ジェット分散機(6)が貯蔵タンク(VE)に連結されており、そこからエマルジョンをポンプ(P5)を用いて再びジェット分散機(6)に供給できることを特徴とする請求項1～9の1つに記載の装置。

【請求項11】 -混合ステーションにおいて乳化剤を含有する水相中にシリコーン及び/又はシラン成分を注入し、ノズルの寸法に依存する最大で10バールの圧力差を100バール未満の絶対圧低下で2つの流れの間に保持することにより予備-エマルジョンを調製し、

-ジェット分散機(6)により予備-エマルジョンの均質化を行い、それにより

(43)

特表2001-517545

次式

【数1】

$$U_{90} = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

【式中、 d_{10} 及び d_{90} は、所定量の粒子から最小(d_{10})及び最大(d_{90})直径を有する10重量%の粒子を引き去った後に残る最小(d_{10})及び最大(d_{90})粒子の直径を示し、 d_{50} 値はすべての粒子の50重量%と同様に大きく、すべての粒子の50重量%より小さい粒子の直径を示す]

に従って U_{90} 値が決定される

ことを含んでなる1.2未満の U_{90} 値を有する微粒子水性シリコン及び/又はシランエマルジョンの調製方法。

【請求項12】 1000パールまでの最大圧力低下を有するジェット分散機において均質化を行うことを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項13】 混合ステーションを出る予備-エマルジョンを直接又は緩衝容器を介してジェット分散機に供給することを特徴とする請求項12に記載の方法。

【請求項14】 予備-エマルジョンをジェット分散機に供給する前に循環路内の混合ステーションで予備-均質化することを特徴とする請求項12に記載の方法。

【請求項15】 循環路内の混合ステーションにおいて予備-エマルジョンを、不足量の水を用いて均質化してからジェット分散機に供給し、そこで場合によりそれを転相(invert)させ、次いで希釈により必要な濃度にすることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項16】 循環路内の混合ステーションにおいて予備-エマルジョンを、不足量の水を用いて均質化し、次いでジェット分散機に供給する前に下流の希釈装置により水を用いて必要な濃度にすることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項17】 希釈水が増粘剤を含有することを特徴とする請求項14及び15に記載の方法。

(44)

特表2001-517545

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】

1つの態様が図2から得られ、図において

VA：活性物質容器

VB：残りの水の容器（＋添加剤）

VC：緩衝容器／中間容器

VE：貯蔵タンク／中間容器

VD：緩衝容器

P1, P2：ポンプ（場合により強制輸送ポンプ）

P3, P4, P5：ポンプ

M1：活性物質／水のための混合ノズル

STR-D：ジェット分散機

である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図7

【補正方法】変更

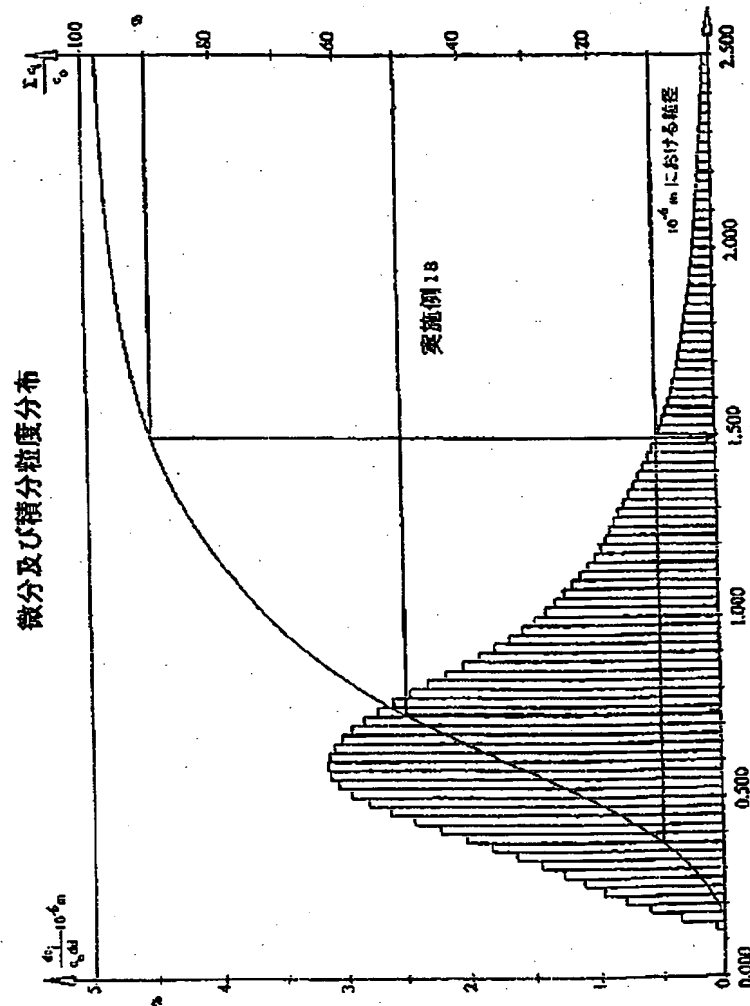
【補正内容】

(45)

特表2001-517545

【図7】

FIG. 7



【手続補正4】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正内容】

(46)

特許2001-517545

【図8】

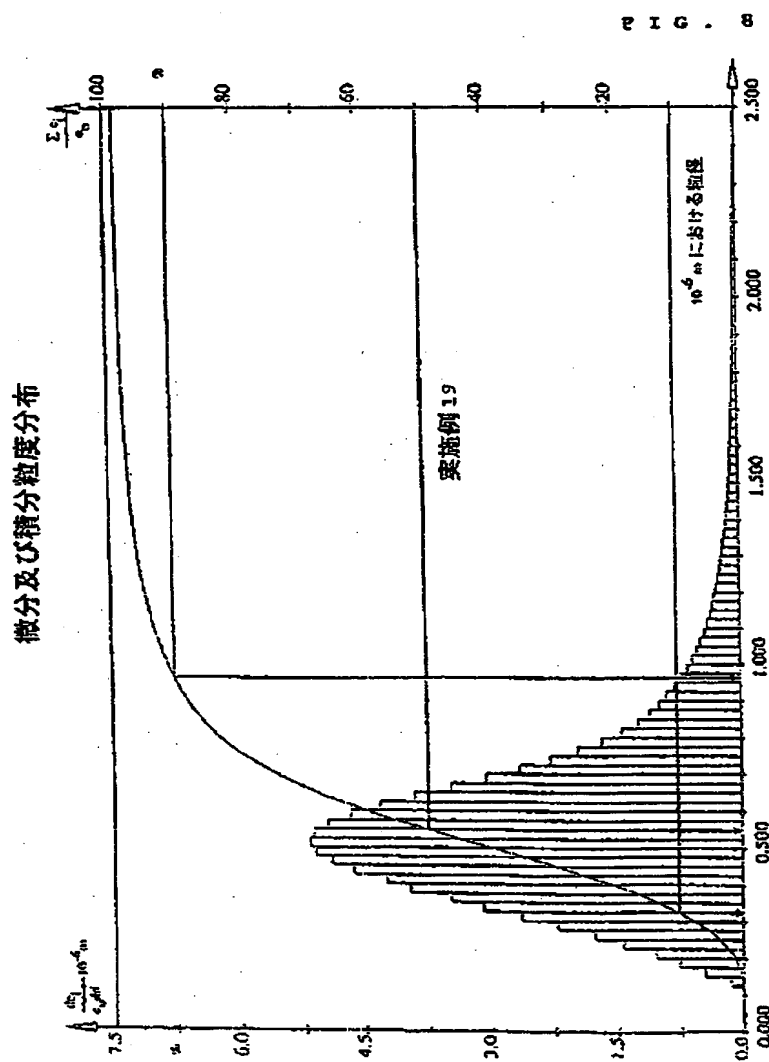


FIG. 8

(47)

特表2001-517545

【手続補正書】

【提出日】平成12年4月18日(2000.4.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項11

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項11】 ー混合ステーションにおいて乳化剤を含有する水相中にシリコン及び／又はシラン成分を注入し、ノズルの寸法に依存する最大で10バールの圧力差を100バール未満の絶対圧低下で2つの流れの間に保持することにより予備ーエマルジョンを調製し、
ージェット分散機(6)により予備ーエマルジョンの均質化を行い、それにより
次式

【数1】

$$U_{90} = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

【式中、 d_{10} 及び d_{90} は、所定量の粒子から最小(d_{10})及び最大(d_{90})直径を有する10重量%の粒子を引き去った後に残る最小(d_{10})及び最大(d_{90})粒子の直径を示し、 d_{50} 値はすべての粒子の50重量%と同様に大きく、すべての粒子の50重量%より小さい粒子の直径を示す]

に従って U_{90} 値が決定される

ことを含んでなる、請求項1に記載の装置を用いる1.2未満の U_{90} 値を有する微粒子水性シリコン及び／又はシランエマルジョンの調製方法。

(48)

特表2001-517545

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 1. Name Applicant(s)
 PCT/EP 98/06058

4. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 80IF3/08 80IF5/04 C08J3/03		
According to International Patent Classification (IPC) or to corresponding classification and IPC		
D. FIELDS SEARCHED Maximum classification searched (classification system symbols or classification symbols) IPC 6 80IF COB		
Documents searched other than in fields classification to the extent the said documents are included in the fields searched		
Extensive data base consulted during the international search phase of data base and, where checked, search results used		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Section of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to page two
Y	EP 0 399 266 A (BAYER AG) 28 November 1990 see column 3, line 3 - line 50; figures 1-3	1-6.10
Y	EP 0 791 566 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 27 August 1997 see page 10, line 9 - line 14	1-6.10
A	DE 15 19 834 A (MANTON-GALLIN MANUFACTURING COMPANY INC) 30 January 1969 see figures 1-3	1
A	EP 0 685 544 A (BAYER AG) 6 December 1995 see figures 3,4	1
A	EP 0 475 284 A (TRANSSONIC UBERSCHALL-ANLAGEN GMBH) 18 March 1992 see claim 7; figures 1-4	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex 1.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "C" document which may show details on priority, claims or which is cited in relation to the publication date of another document or other special reason (e.g. opposition) "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or demonstration "E" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"F" document published after the international filing date or priority date and put in conflict with the application, intended to understand the disclosure or further understanding thereof "G" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken into account "H" document in particular relevant: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken into account with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "I" document member of the same family		
Date of the actual completion of the international search 4 January 1999		Date of mailing of the international search report 12/01/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 2918 Patenkassen 2 D-60021 Frankfurt am Main Tel. (+31-70) 340-0000, Te. 31 651 400 01 Fax (+31-70) 340-0916		Authorized officer Van Nieuwenhuize, O

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1993

page 1 of 2

(49)

特表2001-517545

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 98/06058		
National Application No.		
PCT/EP 98/06058		
C(Confidential) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 616 989 A (BAYER AG) 28 September 1994 see the whole document	20,27,28
A	EP 0 554 719 A (BAYER AG) 11 August 1993 see figure 1	1
A	GB 2 233 572 A (NEPTUNE ORIENT LINES LIMITED) 16 January 1991 see claim 1; figure 2	1

2

Form PCT/ISA as amended (March 2000)

page 2 of 2

(50)

特表2001-517545

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 88/06088

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 399266 A	28-11-1990	DE 3916465 A CA 2017123 A DD 299621 A DE 59006186 D JP 3004926 A US 5147412 A	22-11-1990 20-11-1990 30-04-1992 28-07-1994 10-01-1991 15-09-1992
EP 791566 A	27-08-1997	DE 19605674 A CA 2195918 A CZ 9603580 A HU 9760445 A JP 9221374 A PL 318491 A	21-08-1997 16-08-1997 17-12-1997 28-11-1997 26-08-1997 18-08-1997
DE 1519834 A	30-01-1969	FR 1486341 A	13-10-1967
EP 685544 A	06-12-1995	DE 19510651 A CA 2150525 A JP 7331170 A US 5723518 A	07-12-1995 04-12-1995 19-12-1995 03-03-1998
EP 475284 A	18-03-1992	AT 108089 T CA 2050624 A,C DE 59102714 D DK 475284 T ES 2056542 T JP 1991425 C JP 4256428 A JP 7008330 B KR 9500002 B RU 2016261 C US 5275486 A US 5205648 A US 5338113 A	15-07-1994 07-03-1992 11-08-1994 01-08-1994 01-10-1994 22-11-1995 11-09-1992 01-02-1995 07-01-1995 15-07-1994 08-01-1994 27-04-1993 16-08-1994
EP 0616989 A	23-09-1994	DE 4309971 A AT 168365 T DE 59406430 D ES 2118997 T JP 7010658 A US 5531812 A	29-09-1994 15-08-1998 20-08-1998 01-10-1998 13-01-1995 02-07-1996
EP 0554719 A	11-08-1993	DE 4202973 A US 5360885 A CA 2088520 A DE 59302714 C ES 2087573 T JP 5271369 A	05-08-1993 01-11-1994 04-08-1993 04-07-1996 16-07-1996 19-10-1993
GB 2233572 A	16-01-1991	NONE	

Form PCT/ISA/210 (Information Sheet) July 1992

(51)

特表2001-517545

 フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K E, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, D K, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, M W, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 オルトマン、リヒャルト

ドイツ・デー-50767ケルン・ケルツェン

ベルガーベーク12

(72)発明者 クリンクジーケ、ベルント

ドイツ・デー-51429ベルギツシュューグラ

ートバツハ・オーベルフオルバツハ10

Fターム(参考) 4F070 AA50 AC36 AC46 AE14 CA01

CA05 CA07 CB02 CB03 CB13

4G035 AB40 AC17 AE13